Beitrag zur Kenntnis der anomalen optischen Rotationsdispersion und der magnetischen Rotationsdispersion solcher Körper, deren optische Dispersion der Drehung anomal ist

Verkürzte Fassung

der

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

Walter Pfleiderer
aus Waiblingen

Verlagsbuchhandlung Julius Springer in Berlin
1926

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und Dr. H. Veillon.

Basel, den 7. Juli 1926.

Prof. Dr. H. Rupe,
Dekan.

Herrn Walter Pfleiderer wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität am 7. Juli 1926 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 7. Juli genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Physikalischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Physik", Band 39, Heft 9

Meiner Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0163

Die experimentelle Untersuchung beschäftigt sich mit der optischen und magnetischen Rotationsdispersion (zum Teil bei verschiedener Konzentration), Absorption und gewöhnlicher Dispersion von folgenden Substanzen: Kampferchinon in Toluol, Diphenylmethylenkampfer in Benzol, Phenylmethylenkampfer in Benzol, Diphenylkampfermethan in Benzol, Kupfertartrat und Ätzkali in Wasser, Kupfersalz des Oxymethylenkampfers in Äthylalkohol, Ferrisalz des Oxymethylenkampfers in Äthylalkohol. — 1. Bei zwei Lösungen: I. Kampferchinon in Toluol, II. Diphenylmethylenkampfer in Benzol, wurde nachgewiesen, daß außer der optischen auch die magnetische Drehung im Absorptionsgebiet anomal ist (Cottonsches Phänomen). — 2. Die Kurven, welche die optische bzw. magnetische Rotationsdispersion als Funktion der Wellenlänge darstellen, haben an den Stellen der beginnenden Anomalie scharfe Umkehrpunkte. Diese verschieben sich mit zunehmender Konzentration gegen zunehmende Wellenlängen, und zwar liegen sie für beide Drehungen an der gleichen Stelle im Spektrum, nämlich beim Beginn des Absorptionsstreifens. — 3. Bei einer Lösung von Diphenylmethylenkampfer in Benzol wurde festgestellt, daß die optische Drehung dieser Lösung nicht nur „relativ anomal", sondern im Absorptionsgebiet völlig anomal ist (Cottonsches Phänomen). Mit diesem Nachweis entfällt der Einwand, den L. Silberstrom von hier aus gegen die Allgemeingültigkeit des Cottonschen Phänomens erhoben hatte. — 4. Maßgebend für die optische und die magnetische Drehung der gelösten Substanz ist außer dem Drehvermögen des Moleküls die Zahl der gelösten Moleküle. Ist das Molekulargewicht der gelösten Substanz groß gegen das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so ist bei einer Gewichtskonzentration von 10 Proz. die Zahl der gelösten Moleküle noch klein. An dem Beispiel der wässerigen Lösung von Kupfertartrat und Ätzkali wurde gezeigt, daß es wegen der Größe der Beobachtungsfehler nicht möglich ist, die magnetische Rotationsdispersion der gelösten Substanz quantitativ zu ermitteln, wenn die Gewichtskonzentration nicht mindestens 20 Proz. beträgt. Dagegen ist es wohl möglich, qualitativ den Sinn der magnetischen Drehung der gelösten Substanz zu bestimmen. — 5. Bei allen Substanzen mit Anomalie der optischen Rotationsdispersion, bei denen die Brechung gemessen wurde, erwies sich diese als völlig normal. — 6. Messungen der magnetischen Drehung von Toluol an 24 Stellen des Spektrums ergaben in dem Bereich von 632 bis 450 mμ die magnetische Drehung mit der Größe $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ proportional (Beziehung von H. Becquerel). In dem Gebiet von 450 bis 430 mμ fanden sich Abweichungen außerhalb der Fehlergrenze.

§ 1. A. Cotton[1]) hat darauf hingewiesen, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Anomalie der optischen und magnetischen Drehung einerseits und der Absorption andererseits. Bei einer Reihe von Fällen ist dieser Zusammenhang sichergestellt, z. B. bei den Lösungen der Salze der seltenen Erden, die besonders G. J. Elias[2]) eingehend studiert hat (wässerige Lösungen der Nitrate von Praseodym, Neodym, Samarium, Erbium). Hier liegen die Fälle deshalb klar, weil die Banden der Beobachtung völlig zugänglich sind. Liegt die Absorption im Ultravioletten, so wird man im allgemeinen nicht beurteilen können, ob ein Zusammenhang zwischen der Anomalie der optischen bzw. magnetischen Drehung und der Absorption existiert, wenn es nicht auf photographischem Wege gelingt, die Drehung bis zu der Bande zu verfolgen.

Will man daher Einzelheiten der Anomalie studieren, wie z. B. Einfluß der Konzentration, des Lösungsmittels oder des Feldes auf die Anomalie, so wird man hauptsächlich solche Substanzen aufsuchen müssen, bei denen das Absorptionsgebiet zugänglich ist.

Im folgenden führe ich die Ergebnisse der Messungen an zwei Lösungen auf, bei denen der Zusammenhang zwischen Absorption und Anomalie der optischen bzw. magnetischen Drehung ein eindeutiger ist, Kampferchinon in Toluol (§ 3) und Diphenylmethylenkampfer in Benzol (§ 4). Bei der ersten Lösung (§ 3) habe ich den Einfluß der Konzentration auf den Charakter der Anomalie eingehend untersucht. In anderen Fällen, in denen Anomalie der optischen Drehung vorhanden war, nämlich bei einer wässerigen Lösung von Kupfertartrat und Ätzkali (§ 6 und 7), alkoholischen Lösungen von Salzen des Oxymethylenkampfers (§ 8), war der Zusammenhang zwischen Anomalie der optischen Drehung und Absorption nicht klar erkennbar. Die Absorption liegt hier im wesentlichen im Ultraviolett. Die magnetische Drehung zeigt keine Anomalie, höchstens kleinere Unregelmäßigkeiten.

§ 2. Anordnung und Meßverfahren. 1. Die Anordnung zur Messung der optischen und magnetischen Drehung, die ich benutzt habe, ist eingehend beschrieben in der Dissertation von A. Krethlow[3]).

In den Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch mit dreiteiligem Lippichschen Prisma und 50 cm Zwischenraum zwischen

---

[1]) A. Cotton, Ann. chim. phys. (7) **8**, 347, 1896; Eclair. électr. **8**, 162 und 198, 1896.

[2]) G. J. Elias, Phys. ZS. **7**, 931, 1906; Diss. Utrecht 1909; Ann. d. Phys. **35**, 298, 1911.

[3]) A. Krethlow, Diss. Basel. ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 233, 1925.

Polarisator und Analysator wurde eine Spule zur Erzeugung des Magnetfeldes eingeschaltet.

2. Sämtliche Messungen der Drehung und der Brechung sind gemacht bei 20,0° C $\pm$ 0,1° C. Absorptionsaufnahmen bei etwa 18° C.

3. Zur Bestimmung eines Punktes der Kurve der optischen Rotationsdispersion machte ich in der Regel 10, in einzelnen Fällen in den Absorptionsgebieten bis zu 40 Messungen; für einen Punkt der Kurve der magnetischen Rotationsdispersion zwischen 5 und 20 Messungen nach jeder Seite des Feldes.

4. Die zur Erzeugung des Magnetfeldes verwandte Stromstärke betrug in der Regel zwischen 35 und 40 Ampere. Das in der Spule erzeugte Feld war von A. Krethlow (l. c.) mit Hilfe der genau bekannten magnetischen Drehung des Wassers für die Natriumlinie bestimmt worden zu 60,7676 Gauß für 1 Ampere. Eine Rechnung mit den bekannten Dimensionen der Spule ergab für 1 Ampere ein Feld von 60,16 Gauß, also eine Übereinstimmung von 1 Proz.

Zur Messung der Drehung verwandte ich ein 5-cm-Rohr.

5. Ein Fehler von 0,4 Proz. ist bedingt

a) durch die Ablesungsgenauigkeit des verwandten Amperemeters,

b) durch den Umstand, daß zwischen der Einstellung auf Feldergleichheit und der Ablesung der Stromstärke eine gewisse Zeit vergeht.

6. Die Absorption wurde gemessen mit einem Spektrographen von Schmidt und Haensch nach der Methode von V. Henri[1]). Ich verwandte einen Eisenbogen (Elektrodendurchmesser 4 und 6 mm); Stromstärke etwa 1 Ampere.

Der Absorptionskoeffizient ε an einer bestimmten Stelle λ ist definiert durch die Beziehung

$$\frac{J_0}{J} = e^{-\varepsilon \cdot c \cdot a}. \qquad (1)$$

Es bedeuten J die ungeschwächte Intensität des Eisenbogens (ohne absorbierende Substanz; Normalaufnahmen), J_0 die geschwächte Intensität des Eisenbogens (mit absorbierender Substanz; Absorptionsaufnahmen), e die Basis des natürlichen Logarithmensystems, c die Konzentration (angegeben in Grammolekülen pro Liter), a die Schichtdicke in Zentimetern.

Außerdem gilt, wenn für ein bestimmtes λ gleiche Schwärzung der photographischen Platte durch die Intensität J in der Zeit t erzielt

[1]) V. Henri, Etudes de photochimie, Paris 1919.

wurde (Normalaufnahmen) wie durch die Intensität J_0 in der Zeit t_0 (Absorptionsaufnahmen), die Beziehung

$$\frac{J_0}{J} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^n, \tag{2}$$

wobei n eine Konstante der verwendeten Plattenart ist.

Aus (1) und (2) folgt:

$$e^{-\varepsilon . c . a} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^n. \tag{3}$$

Aus Gleichung (3) wurde ε berechnet mit Hilfe der gemessenen Größen c, a, t, t_0; n war für die von mir verwendeten Agfa-Filme von Herrn cand. phil. V. Hardung bestimmt worden zu 0,86.

Für Messungen im Rot habe ich die Filme sensibilisiert mit einer Lösung von Dicyanin in Alkohol nach dem Verfahren von K. W. Meissner[1]).

7. Die Brechung wurde mit dem Refraktometer von Pulfrich gemessen; die Genauigkeit der gemessenen Brechungsexponenten betrug $1 . 10^{-4}$.

§ 3. Kampferchinon in Toluol. Der Kampferchinon wurde mir, ebenso wie sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Substanzen, von Herrn Prof. Dr. H. Rupe, dem Leiter der organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Basel zur Verfügung gestellt. Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. H. Rupe auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank hierfür auszudrücken.

Kampferchinon ist chemisch wohl definiert, besitzt eine starke und ausgeprägt anomale optische Drehung und hat eine begrenzte Absorptionsbande zwischen $\lambda = 515\,\mathrm{m}\mu$ und $400\,\mathrm{m}\mu$, die für okulare Beobachtung noch zugänglich ist.

Die optische Drehung wurde von N. Wedeneewa[2]) zum Teil auf photographischem Wege gemessen für eine bestimmte Konzentration. Meine Messungen mit derselben Konzentration zeigen befriedigende Übereinstimmung (vgl. Fig. 1).

Die gewonnenen Resultate sind zusammengestellt in den Tabellen 1 bis 8 und den Fig. 1 und 2.

Es bedeuten: α optische Drehung der Lösung in Graden, gemessen im 5-cm-Rohr, 20,0° C; M magnetische Drehung der Lösung in Graden,

[1]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **50**, 713, 1915.
[2]) N. Wedeneewa, ebenda **72**, 122, 1923.

5-cm-Rohr, 20,0° C für 1 Ampere Stromstärke in der Spule ≡ 60,77 Gauß;
$\Delta\alpha$ wahrscheinlicher Fehler in α, ausgedrückt in Prozenten von α:

$$\Delta\alpha = \frac{\pm\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\sum\delta^2}{n(n-1)}}\cdot 100}{\alpha} \text{ Proz.};$$

δ Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert; n die Zahl der Einzelmessungen; ΔM: Fehler in $M = \frac{|M_1 - M|}{M}\cdot 100$ Proz.

M_1 ist der Mittelwert sämtlicher Einzelmessungen der magnetischen Drehung bei einer bestimmten Richtung des Feldes für 1 Ampere Strom-

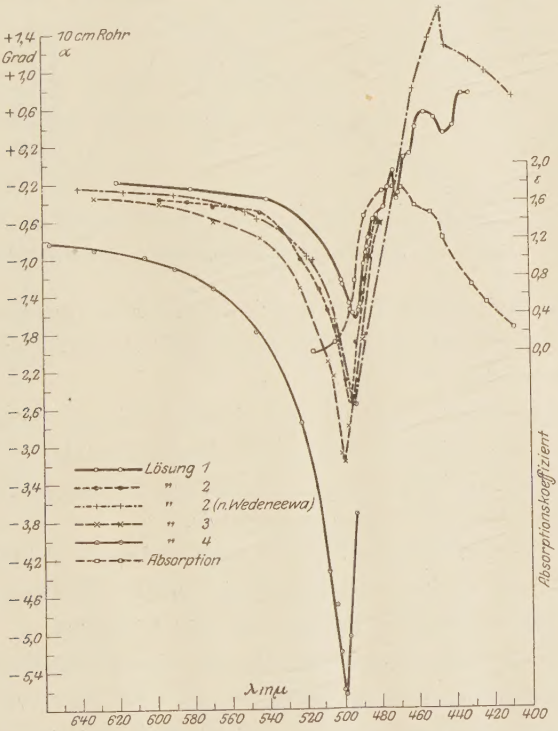


Fig. 1. Optische Drehung von Lösungen. Kampferchinon in Toluol.

stärke; M_2 der entsprechende Mittelwert für die entgegengesetzte Feldrichtung.

$M = \frac{M_1 + M_2}{2}$. Der Mittelwert der Messungen der magnetischen Drehung bei der jeweils verwendeten Feldstärke (35 bis 40 Ampere) ist

mit einem Fehler behaftet in der Größe des wahrscheinlichen Fehlers von α an der betreffenden Stelle λ.

Bemerkung. Ist der absolute Betrag der magnetischen Drehung der Lösung größer als der absolute Betrag der Drehung des Lösungsmittels, so ist die magnetische Drehung der gelösten Substanz gleichsinnig wie die des Lösungsmittels. Ist dagegen der absolute Betrag der

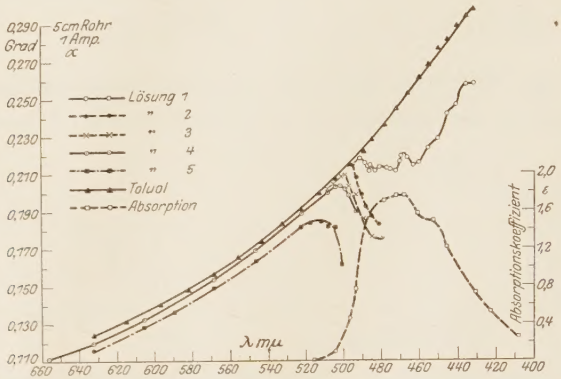


Fig. 2. Magnetische Drehung von Lösungen. Kampferchinon in Toluol.

magnetischen Drehung der Lösung (wie in dem hier vorliegenden Falle) kleiner als der absolute Betrag des Lösungsmittels (vgl. Fig. 2), so sind zwei Fälle möglich:

1. die magnetische Drehung der gelösten Substanz ist gegensinnig gegenüber der magnetischen Drehung des Lösungsmittels;

2. die magnetische Drehung der gelösten Substanz ist kleiner als die magnetische Drehung des Lösungsmittels.

In dem hier vorliegenden Falle (Kampferchinon in Toluol) muß man annehmen, daß die Drehung des Kampferchinons der Drehung von Toluol entgegengesetzt, also negativ ist aus folgenden Gründen:

1. Im Absorptionsgebiet ist die Drehung des Kampferchinons sicher negativ (vgl. Fig. 2). Aus der Stetigkeit der Übergänge (vgl. vor allem die Kurven der Lösungen 4 und 5, Fig. 2) muß man schließen, daß in dem ganzen untersuchten Gebiet die Drehung negativ ist.

2. Von der Lösung 4 wird am Schlusse dieses Paragraphen gezeigt, daß in ihr auf 1000 Moleküle Toluol 6 Moleküle Kampferchinon entfallen. Wäre die magnetische Drehung des Kampferchinons gleichsinnig wie die von Toluol, nur von kleinerem Betrage, so könnte der Unterschied zwischen der magnetischen Drehung von Toluol und der Lösung 4

höchstens 6 Prom. betragen; er beträgt aber an den Stellen $\lambda = 632{,}5\,m\mu$ und $568{,}5\,m\mu$ 3 bzw. 4 Proz. (vgl. Tabellen 4 und 15). Dies ist nur verständlich, wenn man die Drehung des Kampferchinons als negativ annimmt.

Tabelle 1 (vgl. Fig. 1 und 2).

Kampferchinon, $\left[C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\right]$, in Toluol.

α: Optische Drehung: anomal; von negativen Werten durch ein negatives Extremum zu positiven Werten übergehend.

Magnetische Drehung: a) Lösung (M): positiv; anomal; Umkehrpunkt im Violett. b) Lösungsmittel: positiv (gleicher Drehsinn wie bei Wasser). c) Kampferchinon: negativ.

Lösung 1: 0,2024 g Kampferchinon in 100 cm³ Toluol. ($^1/_{80}$ normal.)

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
620,0	$-0{,}08_1{}^0$	6,2	$0{,}127_5{}^0$	1,5	481,0	$-0{,}27_0{}^0$		$0{,}213_0{}^0$	1,5
580,0	$-0{,}12_0$		$0{,}150_5$	1,3	477,0	$-0{,}22_5$		$0{,}212_5$	0,3
540,0	$-0{,}18_2$		$0{,}175_0$	0,0	475,0	$-0{,}12_1$		$0{,}212_2$	0,5
500,5	$-0{.}61_6$		$0{,}210_5$	2	472,0	$-0{,}03_0$	43	$0{,}211_1$	0
500,0	$-0{,}64_1$		$0{,}212_1$	0	470,0	$-0{,}18_1$	11	$0{,}216_0$	2,3
496,5	$-0{,}73_9$		$0{,}213_2$	1,5	469,3	$-0{,}15_2$		$0{,}219_1$	0,5
494,5	$-0{,}79_1$		$0{,}216_1$	1	466,0	$+0{,}04_0$		$0{,}218_0$	1
491,0	$-0{,}78_2$		$0{,}217_5$	0,8	463,0	$+0{,}06_2$		$0{,}214_2$	0,5
490,5	$-0{,}76_7$		$0{,}218_0$	1	460,0	$+0{,}20_1$		$0{,}215_5$	2,3
490,0	$-0{,}74_4$		$0{,}217_0$	0,5	455,0	$+0{,}28_0$	8,2	$0{,}223_1$	2
488,3	$-0{,}53_0$		$0{,}215_2$	0,5	450,0	$+0{,}25_2$		$0{,}228_2$	2
487,0	$-0{,}47_1$	2,8	$0{,}213_5$	0,8	445,0	$+0{,}17_2$		$0{,}241_0$	0,5
486,0	$-0{,}44_0$		$0{,}211_1$	1,5	440,0	$+0{,}21_3$	7,1	$0{,}246_1$	0,4
485,7	$-0{,}39_2$		$0{,}214_2$	0,3	435,0	$+0{,}38_1$	4,2	$0{,}257_0$	0,4
483,0	$-0{,}29_1$		$0{,}211_1$	0,5	431,0	$+0{,}38_2$		$0{,}257_2$	2

Tabelle 2 (vgl. Fig. 1 und 2).

Lösung 2: 0,3457 g Kampferchinon in 100 cm³ Toluol.

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
597,0	$-0{,}18_5{}^0$	2,7	$0{,}139_5{}^0$	0,2	504,2	$-0{,}86_3{}^0$		$0{,}206_1{}^0$	1
582,0	$-0{,}19_6$		$0{,}148_1$	1	498,5	$-1{,}15_0$		$0{,}214_1$	1
568,5	$-0{,}22_0$		$0{,}156_5$	0,3	495,0	$-1{,}27_0$	1,1	$0{,}214_5$	0,8
555,5	$-0{,}23_0$		$0{,}165_2$	0,3	493,0	$-0{,}95_0$		$0{,}207_5$	1,2
543,5	$-0{,}25_5$		$0{,}173_1$	1,2	490,0	$-0{,}64_1$		$0{,}198_5$	0,8
532,5	$-0{,}34_6$		$0{,}181_5$	0,8	488,0	$-0{,}61_6$		$0{,}192_1$	0
522,3	$-0{,}50_6$		$0{,}190_5$	0,3	485,0	$-0{,}36_0$		$0{,}187_2$	0
512,5	$-0{,}66_4$		$0{,}199_2$	0,3	481,0	$-0{,}29_0$	5,0	$0{,}182_5$	0,3
508,0	$0{,}77_3$		$0{,}203_5$	0,7					

Tabelle 3 (vgl. Fig. 1 und 2).

Lösung 3: 0,5011 g Kampferchinon in 100 cm³ Toluol.

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
632,5	$-0,16_6^0$	5,4	$0,121_8^0$	1,7	500,5	$-1,53_9^0$		$0,208_1^0$	0,5
597,0	$-0,19_4$		$0,138_3$	1	499,0	$-1,58_3$	0,5	$0,208_5$	0,3
568,5	$-0,30_0$		$0,157_1$	1,5	497,0	$-1,39_7$		$0,203_1$	0,5
543,5	$-0,38_3$		$0,173_2$	1,2	493,0	$-1,28_2$		$0,193_5$	1,7
522,3	$-0,65_8$		$0,189_2$	1	489,0	$-0,93_4$		$0,185_3$	0,7
508,0	$-1,04_9$		$0,202_1$	0,5	485,0	$-0,48_9$		$0,175_5$	0,3
505,0	$-1,13_0$		$0,204_2$	1	479,0	$-0,31_2$	6,5	$0,174_5$	0

Tabelle 4 (vgl. Fig. 1 und 2).

Lösung 4: 1,0003 g Kampferchinon in 100 cm³ Lösung. Lösungsmittel: Toluol.

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
656,3	$-0,40_5^0$	1,7	$0,111_5^0$	1,4	508,0	$-2,16_9^0$		$0,199_5^0$	0,3
632,5	$-0,44_5$		$0,120_5$	0,8	504,0	$-2,34_3$		$0,202_5$	0,8
605,5	$-0,48_7$		$0,133_5$	0,3	502,0	$-2,60_2$		$0,203_0$	0
589,3	$-0,54_9$	0,9	$0,143_0$	0,7	500,5	$-2,80_1$	0,4	$0,202_5$	0,3
568,5	$-0,65_5$		$0,154_5$	1	499,0	$-2,82_2$		$0,201_5$	0,8
546,3	$-0,89_2$	0,8	$0,169_1$	0,6	497,0	$-2,51_6$		$0,198_0$	0,8
522,3	$-1,37_5$		$0,188_0$	0,6	493,0	$-1,86_2$	0,5	$0,183_5$	0,5

Tabelle 5 (vgl. Fig. 1 und 2).

Lösung 5: 8,7353 g Kampferchinon in 100 cm³ Lösung. Lösungsmittel: Toluol.

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
656,3	$-2,78_5^0$	0,2	$0,107_5^0$	1,4	522,3	$-12,18_3^0$		$0,180_9^0$	0,8
632,5	$-3,25_5$		$0,116_0$	0,3	517,0	$-13,73_1$		$0,183_3$	0,6
605,5	$-3,99_3$		$0,128_5$	0,3	512,0	$-14,82_9$		$0,183_6$	0,8
589,3	$-4,66_0$	0,1	$0,137_0$	0,7	508,0	$-15,49_6$	0,1	$0,181_2$	0,7
568,5	$-5,77_5$	0,1	$0,149_0$	0	504,0	$-14,84_6$		$0,181_2$	0,5
546,3	$-7,63_9$	0,1	$0,162_6$	0,9	500,5	$-8,32_5$		$0,161_0$	3,8

In Fig. 1 sind die von mir im 5-cm-Rohr gemessenen Drehungen, auf das 10-cm-Rohr umgerechnet, aufgetragen.

Die Ausweichungen der Kurve der optischen Drehung von Lösung 1 (Fig. 1) bei $\lambda = 445\,m\mu$ und $470\,m\mu$, sowie die Ausweichung der Kurve der magnetischen Drehung (Fig. 2, Lösung 1) bei $\lambda = 470\,m\mu$ liegen außerhalb der Fehlergrenze.

In den Fig. 1 und 2 ist die von N. Wedeneewa (l. c.) gemessene Absorptionskurve eingetragen.

Die Absorption wurde von N. Wedeneewa mit dem König-Martensschen Spektralphotometer gemessen. Schichtdicke: 2,01 cm.

Konzentration: 0,6913 g Kampferchinon in 200 cm³ Lösung (Lösungsmittel: Toluol).

Es ist in der von Wedeneewa gemessenen Absorptionskurve beiderseitig von $\lambda = 460\,m\mu$ deutlich eine Unregelmäßigkeit zu erkennen. Nach dem Verlauf der Kurven der optischen bzw. magnetischen Drehung (siehe Fig. 1 und 2) ist zu vermuten, daß sich bei $\lambda = 445\,m\mu$ und $470\,m\mu$ feinere Banden im Absorptionsgebiet befinden.

Die spezifische optische Drehung rechnete ich für einige Wellenlängen bei Lösung 4 und 5 aus, siehe Tabelle 6. Die spezifische optische Drehung ist definiert durch

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot s}.$$

l Länge der Röhre in Dezimetern, $\frac{p}{100} = \frac{\text{Masse der gelösten Substanz}}{\text{Masse der Lösung}}$,

s Dichte der Lösung.

Tabelle 6.
Spezifische optische Drehung von Lösungen Kampferchinon in Toluol bzw. Benzol.

	$[\alpha]$ Lösung 4 $p = 1{,}1543$ Proz. (Toluol)	$\Delta[\alpha]$ Proz.	$[\alpha]$ Lösung 5 $p = 9{,}8988$ Proz. (Toluol)	$\Delta[\alpha]$ Proz.	$[\alpha]$ Result. v. A. Wirz [1]) $p = 10$ Proz. (Benzol)
$[\alpha]$ C 656,3	— 40,49°	2	— 63,76°	0,2	— 61,03°
$[\alpha]$ D 589,3	— 54,88	1	— 106,69	0,1	— 100,82
$[\alpha]$ E 546,1	— 89,17	1	— 174,90	0,1	— 168,66
$[\alpha]$ 508,0			— 354,79	0,1	
$[\alpha]$ 500,5	— 280,02	0,3			
$[\alpha]$ 493,0	— 186,14	0,5			

Bemerkung: Die Linie $\lambda = 546{,}1\,m\mu$ ist die grüne Hg-Linie. Ich bezeichne sie, abweichend von dem sonst in der Physik üblichen Gebrauch, mit E im Anschluß an H. Rupe [2]), da in zahlreichen Abhandlungen über Rotationsdispersion diese Linie mit E bezeichnet wird.

Tabelle 6 zeigt, daß die spezifische Drehung abhängig ist sowohl von der Konzentration als auch vom Lösungsmittel.

Dies ist bei Substanzen mit anomaler optischer Drehung auch von vornherein zu erwarten. Denkt man sich für eine Substanz mit anomaler optischer Drehung eine Anzahl Kurven — verschiedener Konzentration entsprechend — gezeichnet (als Ordinaten die Drehung, als Abszissen die Wellenlängen aufgetragen), und schneidet man diese Schar mit einer

[1]) A. Wirz, Diss. Basel 1926.
[2]) H. Rupe, Lieb. Ann. **409**, 332, 1915.

Parallelen zur Ordinatenachse, so erhält man den einzelnen Kurven entsprechend eine Reihe von Werten für die Drehung, die in keiner Beziehung zueinander stehen. Man müßte die Schnitte durch eine Schar orthogonaler Trajektorien führen, um Punkte zu erhalten, die miteinander in einem inneren Zusammenhang stehen.

Aus demselben Grunde habe ich von einer Berechnung der spezifischen magnetischen Drehung abgesehen.

Die Brechung ist in dem Gebiet $\lambda = 660\,\mathrm{m}\mu$ bis $430\,\mathrm{m}\mu$ völlig normal. Ich habe dies festgestellt durch Messung an 15 Stellen des genannten Bereichs. Tabelle 7 gibt die Werte einiger Brechungsexponenten für Lösung 2.

Tabelle 7.

Brechung einer Lösung Kampferchinon in Toluol (Lösung 2).

λ Å.-E.	n_L Lösung 2: Kampferchinon in Toluol	n_T Toluol	$n_T - n_L$
6563,3	1,491 01	1,491 10	$9 \cdot 10^{-5}$
6548,4	1,491 05		
5893,2	1,495 43	1,495 52	$9 \cdot 10^{-5}$
5442,0	1,499 84		
4861,6	1,506 75	1,507 00	$25 \cdot 10^{-5}$
4325,8	1,516 22	1,516 97	$75 \cdot 10^{-5}$

Die Zahlen zeigen folgendes:

1. Die Dispersion der optischen Drehung ist anomal. Die Anomalie ist offensichtlich durch die Absorption bewirkt. Wir haben einen typischen Fall des Cottonschen Phänomens. Das Extremum der negativen optischen Drehung ist abhängig von der Konzentration nach Größe und Lage (siehe Fig. 1). Das Extremum verschiebt sich mit zunehmender Konzentration nach Rot und zwar nach derjenigen Wellenlänge, bei der die Absorption beginnt: $\lambda = 515\,\mathrm{m}\mu$.

2. Die Dispersion der magnetischen Drehung ist anomal im Absorptionsgebiet wie bei den von G. J. Elias (l. c.) und Fr. Drepper[1]) untersuchten Fällen. Hingegen verschieben sich hier die Umkehrpunkte in den Kurven der magnetischen Drehung mit zunehmender Konzentration nach Rot, und zwar ist diese Verschiebung derart, daß die Umkehrpunkte der optischen und der magnetischen Anomalie an der gleichen Stelle im Spektrum liegen (beim Beginn des Absorptionsstreifens). Siehe Fig. 1 und 2.

[1]) Fr. Drepper, Diss. Münster 1907.

Es liegen die Umkehrpunkte an folgenden Stellen:

Lösung Nr.	Optische Drehung	Magnetische Drehung
1	$\lambda =$ 492—493 mμ	$\lambda =$ 492—493 mμ
2	495—496	495—496
3	499—500	499—500
4	499—500	500—502
5	505—510	505—515

Aus den Kurven von G. J. Elias (l. c.) kann ich die gleiche Beobachtung über die Verschiebung der Umkehrpunkte nicht ersehen. Ich erkläre mir diese Erscheinung daraus, daß bei den Lösungen der Salze der seltenen Erden die Absorptionsbanden sehr schmal sind und daher die Wirkung der Absorption, von der Konzentration unabhängig, sich sofort mit Eintritt in die Bande bei derselben Wellenlänge bemerkbar macht. In dem hier untersuchten Falle dagegen ist die Bande ziemlich breit und die Absorption steigt allmählich an. Fig. 2 läßt deutlich erkennen, daß da, wo die Absorption flach verläuft, die Umkehr der magnetischen Drehung langsam vor sich geht; wo die Absorption steil geht, ist auch die Umkehr der magnetischen Drehung eine rasche. Auch sonst habe ich eine ähnliche Beobachtung über die Verschiebung der Extremwerte bei der magnetischen Drehung in der Literatur nicht finden können.

3. Die Wirkung der magnetischen Drehung der Kampferchinonmoleküle — es ist dies besonders auffallend bei den schwachen Konzentrationen, Lösung 1 bis 3, s. Fig. 2 — kommt vorwiegend im Absorptionsgebiet zur Geltung. Dies zeigt, daß der Vorgang der Absorption von Energie und der Vorgang der magnetischen Drehung in engem Zusammenhang stehen. Dann, wenn die Elektronen der Kampferchinonmoleküle ihre Bahnen infolge von genügender Aufnahme von Energie verlassen, beteiligen sie sich besonders wirksam an der magnetischen Drehung. Wir haben einen Fall von Resonanz.

Dies wird durch folgende Überlegung noch deutlicher.

Ich betrachte die Lösung 4; $p = 1{,}1543$ Proz. Kampferchinon hat die Konstitution $C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}$; Molekulargewicht: $a_1 = 166{,}11$; Toluol: C_7H_8; Molekulargewicht: $a_2 = 92{,}064$. In der Lösung befinden sich N_1 Moleküle Kampferchinon, N_2 Moleküle Toluol.

Dann ist $$\frac{p}{100} = \frac{N_1 \cdot a_1}{N_1 \cdot a_1 + N_2 \cdot a_2} = \frac{1{,}15}{100};$$ hieraus

$$\frac{N_1}{N_2} = 0{,}00633 \cong \frac{6}{1000}.$$

Auf 1000 Moleküle Toluol entfallen 6 Moleküle Kampferchinon. Es ist nicht zu verwundern, wenn sich die Wirkung der magnetischen Drehung der Kampferchinonmoleküle an sich wenig bemerklich macht. Um so mehr wird durch diese Betrachtung die erhebliche Wirkung der 6 Moleküle Kampferchinon gegenüber den 1000 Molekülen Toluol im Absorptionsgebiet ins Licht gerückt.

4. Die Frage ist viel untersucht worden, ob zwischen optischer und magnetischer Drehung ein Parallelismus besteht. Im allgemeinen konnte

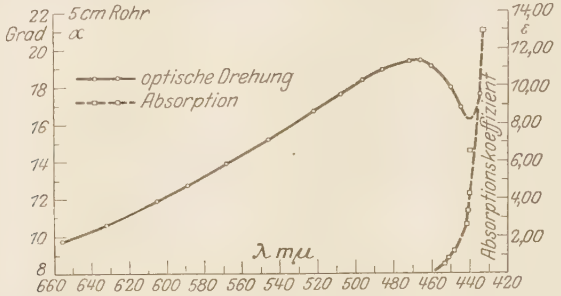


Fig. 3. Optische Drehung. Diphenylmethylenkampfer in Benzol.

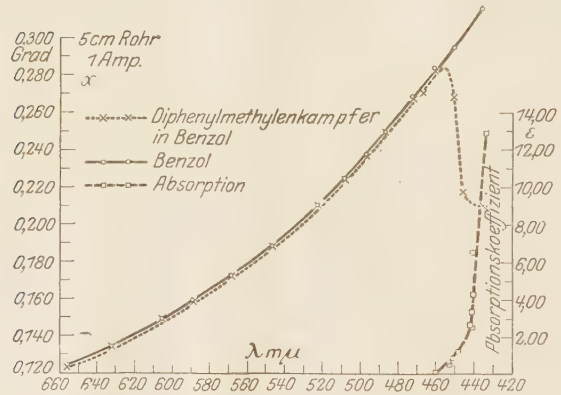


Fig. 4. Magnetische Drehung. Diphenylmethylenkampfer in Benzol.

ein solcher nicht gefunden werden. Daß jedoch ein Zusammenhang zwischen beiden besteht, zeigen gerade solche Fälle, bei denen an derselben Stelle die Anomalie der optischen und der magnetischen Drehung liegt. Der Zusammenhang liegt hier in der Absorption begründet. Für die Anomalien, die beide durch die Absorption nach Cotton bedingt sind, besteht der Parallelismus.

§ 4. Diphenylmethylenkampfer in Benzol. Wir haben hier ein weiteres eindeutiges Beispiel für das Cottonsche Phänomen.

In dem Gebiet $\lambda = 656{,}3$ mμ — $486{,}1$ mμ war die optische Rotationsdispersion für einige Punkte gemessen von H. Rupe (l. c.).

Ich untersuchte die optische und magnetische Drehung einer Lösung von 10,172 g Diphenylmethylenkampfer in 100 cm³ Lösung an zahlreichen Stellen des Spektrums. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 und Fig. 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 8 (vgl. Fig. 3 und 4).

Diphenylmethylenkampfer, $\left[C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup C{=}C{<}\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \\ \diagdown CO \end{array} \right]$, in Benzol.

α: Optische Drehung: anomal; positiv; Extremwerte im Violett. Magnetische Drehung: a) Lösung (M): positiv; anomal; Umkehrpunkt im Violett. b) Lösungsmittel: positiv; normal. c) Diphenylmethylenkampfer: negativ.

λ	α Optische Drehung 5 cm	$\Delta\alpha$ Proz.	$[\alpha]$ Spezifische optische Drehung	$\Delta[\alpha]$ Proz.	$[\alpha]$ nach Rupe	M Magnetische Drehung 5 cm; 1 Amp.	ΔM Proz
656,3 C	$9{,}75_2{}^0$	0,13	$191{,}75^0$	0,13	$189{,}64^0$	$0{,}123_5{}^0$	0,4
632,5	$10{,}68_7$		210,13			$0{,}134_6$	0,5
605,5	$11{,}87_9$		233,57			$0{,}148_9$	0,5
589,3 D	$12{,}72_6$	0,04	250,22	0,04	242,99	$0{,}158_1$	0,2
568,5	$13{,}85_6$		272,44			$0{,}172_5$	0,3
546,3 E	$15{,}11_6$	0,05	$297{,}21_5$	0,05	289,53	$1{,}188_3$	0,6
522,3	$16{,}62_6$		326,91			$0{,}210_5$	0,5
508,0	$17{,}52_7$		344,62			$0{,}223_7$	0,2
496,5	$18{,}29_0$		359,62			$0{,}236_4$	0,2
486,1 F	$18{,}82_4$	0,05	370,12	0,05	359,74	$0{,}249_2$	0,4
472,0	$19{,}29_0$		379,29			$0{,}267_3$	0,3
466,2	$19{,}31_7$	0,02	379,82	0,02		$0{,}270_2$	0,3
460,3	$19{,}05_5$		374,66			$0{,}281_5$	0,2
450,0	$17{,}87_0$		$351{,}36_5$			$0{,}268_2$	0,8
445,2	$16{,}82_6$	0,1	330,84	0,1		$0{,}217_4$	0,5
435,0	$17{,}51_4$	0,2	344,37	0,2		$0{,}210_2$	0,1
p	11,3127 Proz.				10 Proz.	11,3127 Proz.	

Der Vergleich der Werte von H. Rupe mit meinen Werten zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration.

	H. Rupe	meine Messung
$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	1,86	1,93 (Fehler 0,05 Proz.)
λ_a	687,8 mμ	671,8 mμ ($\pm$ 2,01 mμ)

Zusatz: λ_a ist die charakteristische Wellenlänge. Diese ist definiert durch

$$\lambda_a = \frac{1}{\nu_a}$$

$$\nu_a^2 = \nu_E^2 + \frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_E}{[\alpha]_C - [\alpha]_D} (\nu_C^2 - \nu_D^2)\,^1).$$

Die Kurve der optischen Drehung (Fig. 3) zeigt bis gegen das violette Ende, bei dem sie abbiegt, wenig Krümmung. Dies fällt noch mehr ins Auge, wenn man als Ordinaten $\log[\alpha]$ aufträgt. Diese Beobachtung ist in völliger Übereinstimmung mit den Messungen von H. Rupe. Die Anomalie macht sich hierdurch bereits bemerkbar, so daß H. Rupe (l. c. S. 349) den Ausdruck „relative Anomalie" hierauf angewandt hat. Verfolgt man den Verlauf nach kleineren λ, so stellen sich, wie aus meinen Messungen hervorgeht, optische und magnetische Rotationsdispersion als völlig anomal heraus. Fig. 3 und 4 zeigen den Zusammenhang der Anomalie mit der Absorption: wir haben einen klaren Fall des Cottonschen Phänomens. An der Stelle, wo die Absorption einsetzt, $\lambda = 460\,\mathrm{m}\mu$, beginnt die Anomalie der optischen und der magnetischen Drehung.

§ 5. Phenylmethylenkampfer und Diphenylkampfermethan in Benzol. Um ein Bild zu gewinnen über den Unterschied im Verhalten eines anomalen Körpers gegenüber normalen Gliedern der Reihe der Oxymethylenkampferderivate, untersuchte ich noch folgende in den gemessenen Gebieten als normal erkannte Derivate:

1. eine Benzollösung des Phenylmethylenkampfers,
2. eine Benzollösung des Diphenylkampfermethan.

I. Phenylmethylenkampfer in Benzol. Eine Lösung von 5,025 g dieses Körpers in 50 cm^3 Lösung ergab folgende Zahlen (siehe Tabelle 9 und Fig. 5).

Die Absorption setzt bei $\lambda = 414\,\mathrm{m}\mu$ ein. Vergleicht man die Fig. 3 und 5, so sieht man, daß die Absorptionskurven für Diphenylmethylenkampfer und Phenylmethylenkampfer parallel gehen, wie auch L. Silberstrom[2]) bemerkt hat. L. Silberstrom schließt aus diesem parallelen Verlauf der Absorptionskurven, daß die Absorption an der relativen Anomalie des Diphenylmethylenkampfers nicht schuld sein könne. Aber im Falle des Phenylmethylenkampfers setzt die Absorption

[1]) A. Hagenbach, ZS. f. phys. Chem. **89**, 582, 1915.
[2]) L. Silberstrom, Diss. Basel 1916.

Tabelle 9.

Phenylmethylenkampfer, $\left[C_8H_{14}\begin{matrix}C{=}CH\,.\,C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}\right]$, in Benzol.

α: Optische Drehung: normal zwischen 656 und 460 mμ; positiv. Magnetische Drehung: a) Lösung (M): positiv; normal zwischen 656 und 460 mμ. b) Lösungsmittel: positiv; normal. c) Phenylmethylenkampfer: negativ.

λ	α Optische Drehung 5 cm	$\Delta\alpha$ Proz.	$[\alpha]$ Spezifische optische Drehung	$\Delta[\alpha]$ Proz.	$[\alpha]$ Nach Rupe	M Magnetische Drehung 5 cm, 1 Amp.	ΔM Proz.
656,3 C	$16{,}50_1{}^0$	0,06	328,40°	0,06	322,48°	$0{,}122_3{}^0$	0,2
589,3 D	$22{,}15_7$	0,03	440,97	0,03	426,55	$0{,}156_7$	0,2
546,3 E	$27{,}34_0$	0,03	544,12	0,03	530,40	$0{,}186_8$	0,6
508,0	$33{,}56_8$					$0{,}221_1$	0,3
486,1 F	$38{,}36_8$	0,03	763,60	0,03	741,87	$0{,}246_2$	0,1
460,3	$44{,}83_0$					$0{,}279_0$	0,1
p	11,198 Proz.				10 Proz.	11,198 Proz.	

erst bei 414 mμ ein, beim Diphenylmethylenkampfer schon bei 460 mμ. Bei diesem liegt der Schwerpunkt der Absorption etwa bei 440 mμ; Beginn der Anomalie der Drehung bei 470 mμ; also Reichweite der

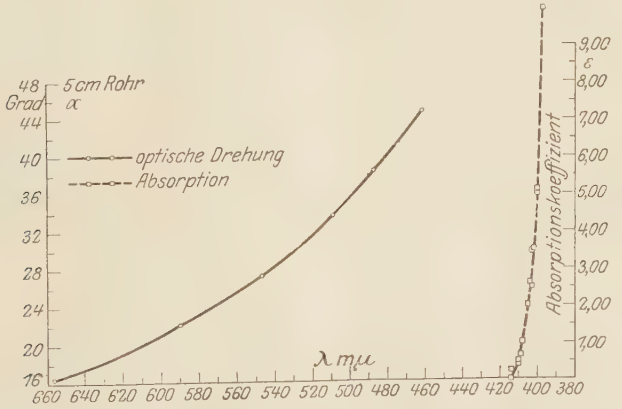


Fig. 5. Optische Drehung. Phenylmethylenkampfer in Benzol.

Absorption 30 mμ. Beim Phenylmethylenkampfer liegt der Schwerpunkt der Absorption etwa bei 400 mμ; nimmt man in beiden Fällen gleiche Reichweite der Absorption an, so steht zu erwarten, daß die Anomalie der Drehung bei 430 mμ einsetzt. Hier ist okulare Beobachtung nicht mehr möglich; es wäre aber von Interesse, den Sachverhalt auf photographischem Wege zu prüfen. Erst wenn die Drehung in diesem Gebiet

als nicht anomal erkannt würde, wäre ein Argument gegen die Allgemeingültigkeit des Cottonschen Phänomens beigebracht.

II. Diphenylkampfermethan in Benzol. Untersucht wurde eine Lösung von 5,0751 g Diphenylkampfermethan in 50 cm^3 Lösung. Die optische und die magnetische Drehung sind in den gemessenen Gebieten völlig regelmäßig.

Tabelle 10.

Diphenylkampfermethan, , in Benzol.

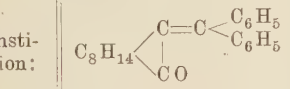
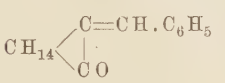
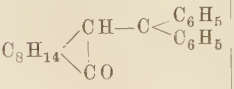
α: Optische Drehung: normal zwischen 656 und 435 mμ; positiv. Magnetische Drehung: a) Lösung (M): positiv; normal zwischen 656 und 435 mμ. b) Lösungsmittel: positiv; normal. c) Diphenylkampfermethan: negativ.

λ	α	$\Delta\alpha$ Proz.	$[\alpha]$	$\Delta[\alpha]$ Proz.	$[\alpha]$ Nach Silberstrom	M	ΔM Proz.
656,3 C	$0{,}80_4^0$	1,1	$15{,}84_2^0$	1,1	$15{,}03^0$	$0{,}123_0^0$	0,8
632,5	$0{,}92_8$					$0{,}133_9$	0,8
605,5	$1{,}05_4$					$0{,}147_3$	0,6
589,3 D	$1{,}14_9$	0,5	$22{,}64_0$	0,5	19,87	$0{,}157_5$	0,5
568,5	$1{,}28_9$					$0{,}170_8$	0,4
546,3 E	$1{,}41_6$	0,7	$27{,}90_1$	0,7	24,01	$0{,}186_9$	0,4
522,3	$1{,}57_4$					$0{,}207_8$	0,6
508,0	$1{,}70_0$					$0{,}221_2$	0,3
496,5	$1{,}75_6$					$0{,}234_4$	0,1
486,1 F	$1{,}85_5$	0,5	$36{,}55_1$	0,5	33,95	$0{,}246_5$	0,0
472,0	$2{,}00_6$					$0{,}265_4$	0,2
460,3	$2{,}13_5$					$0{,}281_2$	0,3
450,0	$2{,}30_6$					$0{,}294_6$	0,5
435,0	$2{,}57_5$					$0{,}312_2$	0,6
p	11,319 Proz.				10 Proz.	11,319 Proz.	

Tabelle 11. Magnetische Drehung:
1. Benzol, 2. Diphenylkampfermethan in Benzol.

λ	ΔM_1 Proz.	M_1 Benzol 5 cm, 1 Amp.	M_2 Lösung 5 cm, 1 Amp.	ΔM_2 Proz.	λ	ΔM Proz.	M_1 Benzol 5 cm, 1 Amp.	M_2 Lösung 5 cm, 1 Amp.	ΔM_2 Proz.
656,3 C	0,2	$0{,}124_7^0$	$0{,}123_0^0$	0,8	508,0	1,0	$0{,}224_2^0$	$0{,}221_2^0$	0,3
632,5	0,1	$0{,}134_7$	$0{,}133_9$	0 8	496,5	0,4	$0{,}237_6$	$0{,}234_4$	0,1
605,5	0,2	$0{,}148_3$	$0{,}147_3$	0,6	486,1 F	0,5	$0{,}249_7$	$0{,}246_5$	0,0
589,3 D	0,2	$0{,}159_3$	$0{,}157_5$	0,5	472,0	0,1	$0{,}268_1$	$0{,}265_4$	0,2
568,3	0,2	$0{,}172_7$	$0{,}170_8$	0,4	460,3	0,0	$0{,}283_8$	$0{,}281_2$	0,3
546,3 E	0,0	$0{,}188_0$	$0{,}186_9$	0,4	450,0	1,0	$0{,}294_8$	$0{,}294_6$	0,5
522,3	0,1	$0{,}210_3$	$0{,}207_8$	0,6	435,0	0,7	$0{,}315_0$	$0{,}312_2$	0,6

Tabelle 12. Magnetische Drehung einiger Lösungen von Derivaten des Oxymethylenkampfers in Benzol; 5-cm-Rohr, 1 Amp.

λ	Diphenylmethylenkampfer	Phenylmethylenkampfer	Diphenylkampfermethan	Benzol
636,3 *C*	$0{,}123_5{}^0$	$0{,}122_3{}^0$	$0{,}123_0{}^0$	$0{,}124_7{}^0$
589,3 *D*	$0{,}158_1$	$0{,}156_7$	$0{,}157_5$	$0{,}159_3$
546,3 *E*	$0{,}188_3$	$0{,}186_8$	$0{,}186_9$	$0{,}188_0$
508,0	$0{,}223_7$	$0{,}221_1$	$0{,}221_2$	$0{,}224_2$
486,1 *F*	$0{,}249_2$	$0{,}246_2$	$0{,}246_5$	$0{,}249_7$
460,3	$0{,}281_5$	$0{,}279_0$	$0{,}281_2$	$0{,}283_8$
Konstitution:				
p	11,3127 Proz.	11,198 Proz.	11,319 Proz.	

§ 6. Es wurde an dem Beispiel einer wässerigen Lösung von Kupfertartrat und Ätzkali die Frage untersucht: Ist es möglich, die magnetische Rotationsdispersion der gelösten Substanz quantitativ zu bestimmen?

Die optische Drehung war von A. Cotton[1]) gemessen worden; sie ist anomal und wurde von mir qualitativ übereinstimmend mit den Messungen von Cotton gefunden.

Für die Bestimmung der magnetischen Drehung der gelösten Substanz sind zwei Wege möglich:

1. Man benutzt (unter Annahme additiver Eigenschaft für die magnetische Drehung) folgende Beziehung[2]):

$$R(m_s + m_w) = R_s m_s + R_w m_w \qquad (1)$$

R_s Verdetsche Konstante der gelösten Substanz, R Verdetsche Konstante der Lösung, R_w Verdetsche Konstante des Wassers, m_s Masse der gelösten Substanz in 1 cm³ Lösung, m_w Masse Wasser in 1 cm³ Lösung, m Masse Lösung in 1 cm³ Lösung.

In der Beziehung (1) sind alle Größen meßbar außer R_s. R_s kann also berechnet werden. Es läßt sich für das Beispiel der wässerigen Lösung von Kupfertartrat und Ätzkali an Hand einer Fehlerberechnung zeigen, daß die Berechnung von R_s in der angegebenen Weise nur dann einen Sinn hat, wenn die Konzentration mindestens 20 Proz. beträgt. Eine Lösung mit solcher Konzentration kommt aber wegen zu starker Absorption für die Untersuchung nicht in Frage.

In dem vorliegenden Beispiel ist R_s in dem von mir gemessenen Gebiet (623,5 mμ bis 440 mμ) von derselben Größenordnung wie R_w. Ist

[1]) A. Cotton, Ann. chim. phys. (7) 8, 347, 1896.

[2]) L. Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus 4, 405, 1920.

jedoch R_s wesentlich größer als R_w (z. B. in einem Absorptionsgebiet), so wird der relative Fehler in R_s entsprechend kleiner und es kann dann wohl möglich sein, R_s auf diese Weise zu bestimmen.

2. Betrachtet man bei schwacher Konzentration — um diesen Fall wird es sich bei Untersuchung von Lösungen gefärbter Salze stets handeln — die Differenz der Verdetschen Konstanten der Lösung und des Lösungsmittels als ein Maß für die magnetische Drehung der gelösten Substanz, so kann für den vorliegenden Fall gezeigt werden, daß die auf diese Weise erhaltenen Größen von derselben Größenordnung sind wie die dabei eintretenden Fehlergrößen. Ich möchte an einem Beispiel zeigen, wie die Berechnung geführt wurde.

$\lambda_{m\mu}$	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	γ
514,0	$2{,}37_1^0$	0,4	$0{,}101_1^0$	0,5	$0{,}0101_0^0$

$M-\gamma$	R	R_w	$R-R_w$	$\Delta(R-R_w)$
$0{,}0910_0^0$	$0{,}0179_5'$	$0{,}0175_9'$	0,00036′	$2\,.\,10-4'$

Wässerige Lösung: 0,5 g Kupfertartrat und 0,5 g Ätzkali in 100 cm³ Lösung.

α optische Drehung der Lösung, 5-cm-Rohr; $\Delta\alpha$ wahrscheinlicher Fehler in α; M magnetische Drehung der Lösung, 5-cm-Rohr, 1 Ampere; γ magnetische Drehung der Verschlußplatten, 1 Ampere; R Verdetsche Konstante der Lösung; R_w Verdetsche Konstante des Wassers nach J. W. Rodger und W. Watson[1]) und H. L. Siertsema[2]); $\Delta(R-R_w)$ Fehler in $(R-R_w)$.

Es folgt, daß bei Lösungen gefärbter Salze es im allgemeinen zwar möglich ist, qualitativ den Sinn der magnetischen Drehung der gelösten Substanz festzustellen; dagegen wird es nicht gelingen, die magnetische Rotationsdispersion der gelösten Substanz quantitativ zu ermitteln.

§ 7. Die Brechung der wässerigen Lösung von Kupfertartrat und Ätzkali (0,5 g Kupfertartrat, 0,5 g Ätzkali in 100 cm³ Lösung) ergab sich als völlig normal in dem Gebiet 590 bis 435 mμ.

$$n_C = 1{,}33251, \quad n_D = 1{,}33428, \quad n_F = 1{,}33845_5.$$

Die Absorption im Rot ist schwach gegenüber der Absorption im Violett und Ultraviolett, die mit $\lambda = 410$ mμ beginnt und von $\lambda = 380$ mμ

[1]) J. W. Rodger und W. Watson, ZS. f. phys. Chem. **19**, 357, 1896.
[2]) H. L. Siertsema, Arch. néerland. (2) **6**, 830, 1901.

an steil in die Höhe geht. Der Zusammenhang zwischen der Anomalie der optischen Drehung und der Absorption ist nicht klar. Der Sinn der magnetischen Drehung der gelösten Substanz ist derselbe wie bei der Drehung in Wasser.

§ 8. Alkoholische Lösungen von Salzen des Oxymethylenkampfers. 1. Kupfersalz des Oxymethylenkampfers. Untersucht wurden zwei Lösungen in 96 proz. Äthylalkohol.

Lösung 1: 1 g Kupfersalz in 50 cm³ Lösung; Lösung 2: 0,5 g Kupfersalz in 50 cm³ Lösung.

Die Lösungen sind grün gefärbt. Die Resultate sind ersichtlich aus der Tabelle 13.

Tabelle 13.

Kupfersalz des Oxymethylenkampfers, $[(C_{11}H_{15}O_2)_2Cu + 2C_{11}H_{16}O_2]$, in Äthylalkohol.

α: Optische Drehung: anomal, positiv; Extremwert bei $\lambda = 527\ m\mu$. Magnetische Drehung: a) Lösung (M): positiv; normal zwischen 589 und 493 $m\mu$. b) Lösungsmittel: positiv; normal. c) Kupfersalz: geht von positiven Werten durch Null zu negativen Werten.

Lösung 1: 1,000 g Kupfersalz in 50 cm³ Lösung.

λ	α	$\Delta\alpha$ Proz.	$[\alpha]$	$\Delta[\alpha]$ Proz.	M	ΔM Proz.
562,0	$1{,}22_4^0$	0,8	122,34°	0,8	$0{,}0749_5^0$	0,3
549,5	$1{,}36_1$				$0{,}0771_0$	0,2
538,0	$1{,}42_8$				$0{,}0806_5$	0,5
527,0	$1{,}49_5$	0,5	149,43	0,5	$0{,}0834_0$	1,9
518,0	$1{,}39_2$				$0{,}0874_5$	0,2
508,0	$1{,}31_5$	1,1	131,43	1,1	$0{,}0897_0$	0,3
500,5	$1{,}31_6$				$0{,}0926_1$	2,8

Lösung 2: 0,500 g Kupfersalz in 50 cm³ Lösung.

λ	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.	λ	α	$\Delta\alpha$ Proz.	M	ΔM Proz.
589,5	$0{,}45_5^0$		$0{,}0671_5^0$	0,6	527,0	$0{,}81_8^0$	0,7	$0{,}0838_5^0$	0,6
575,0	$0{,}58_1$		$0{,}0701_5$	0,7	518,0	$0{,}76_9$		$0{,}0867_5$	1
562,0	$0{,}64_8$	1,4	$0{,}0719_5$	0,9	508,0	$0{,}73_8$		$0{,}0896_0$	0,6
549,5	$0{,}71_0$		$0{,}0759_2$	2	500,5	$0{,}69_8$		$0{,}0937_1$	1
538,0	$0{,}79_1$		$0{,}0791_1$	0,9	493,0	$0{,}70_2$	1,3	$0{,}0953_5$	0,2

1. Die optische Drehung ist anomal; Maximum der Drehung bei 527 $m\mu$.

2. Die magnetische Drehung der Lösungen zeigt einen normalen Verlauf. Die entsprechenden Kurven überkreuzen sich jedoch mit der Kurve für die magnetische Drehung des Äthylalkohols derart, daß die

Kurven der Lösungen vom Rot her oberhalb der Kurve des Lösungsmittels liegen, dem Violett zu unterhalb. Betrachtet man die Differenz zwischen der Drehung der Lösung und des Lösungsmittels als ein Maß für die Drehung der gelösten Substanz, so bedeutet dies, daß die magnetische Drehung des Kupfersalzes von positiven zu negativen Werten übergeht.

3. Einen Zusammenhang zwischen Anomalie der optischen Drehung und der Absorption aufzuzeigen, erwies sich als nicht möglich.

II. Ferrisalz des Oxymethylenkampfers. Untersucht wurde eine Lösung von 0,1 g Ferrisalz in 500 cm^3 Lösung; die Lösung ist rot gefärbt. Die Färbung ist so intensiv, daß nur Lösungen mit sehr schwacher Konzentration für die Untersuchung in Frage kommen.

Tabelle 14.

Ferrisalz des Oxymethylenkampfers, $[(C_{10}H_{14}O)=CH—O]_3—Fe$, in Äthylalkohol.

α: Optische Drehung: anomal; negativ; Extremwert bei $\lambda = 515\,m\mu$. Magnetische Lösung: a) Lösung (M): positiv; flaches Maximum zwischen 590 und 540 $m\mu$. b) Lösungsmittel: positiv; normal. c) Ferrisalz: positiv; flaches Maximum zwischen 590 und 540 $m\mu$.

0,020 g Ferrisalz in 100 cm^3 Lösung.

λ	α Optisch, 5 cm	$\Delta\alpha$ Proz.	M Magnetisch, 5 cm, 1 Amp.	ΔM Proz.	λ	α Optisch, 5 cm	$\Delta\alpha$ Proz.	M Magnetisch, 5 cm, 1 Amp.	ΔM Proz.
654,8	$-0{,}05_4{}^0$	14,8	$0{,}0521_0{}^0$	0,4	538,0	$-0{,}11_4{}^0$	11,4	$0{,}0794_2{}^0$	0,3
623,0	$-0{,}04_7$	17,0	$0{,}0580_5$	1,4	522,0	$-0{,}14_8$	16,2	$0{,}0856_1$	0,2
597,0	$-0{,}06_1$	16,4	$0{,}0634_0$	0,3	508,0	$-0{,}15_3$	5,2	$0{,}0909_5$	1
575,0	$-0{,}05_2$	13,5	$0{,}0707_1$	0,2	496,5	$-0{,}10_0$	26,0	$0{,}0966_5$	0,1
555,0	$-0{,}09_2$	19,6	$0{,}0767_3$	0,4	485,0	$-0{,}02_5$	112	$0{,}100_1$	1

Die Resultate sind zusammengestellt in Tabelle 14.

1. Die optische Drehung ist anomal.

2. Die magnetische Drehung der Lösung ist positiv. Die Werte für die magnetische Drehung der Lösung steigen mit abnehmender Wellenlänge fortlaufend an. Doch zeigt eine genauere Betrachtung der Kurve, daß zwischen $\lambda = 590$ und 540 $m\mu$ ein flaches Maximum innerhalb der Kurve der Lösung liegt. Dies bedeutet, daß die positive magnetische Drehung des Ferrisalzes in dem genannten Gebiet ebenfalls ein flaches Maximum besitzt. Es ist jedoch auch hier zu bemerken, daß die Feststellungen über die magnetische Drehung der gelösten Substanz insofern nur beschränkten Wert haben, als die Werte dieser Drehungen von der Größenordnung der Fehler sind.

3. Die Absorption im Ultraviolett ist bei $\lambda = 265\,\mathrm{m}\mu$ selektiv.

Th. M. Lowry[1]) hat eine Reihe von optischen Anomalien mit Hilfe der Drudeschen Gleichung zunächst rein formell dargestellt in der Form

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_2^2},$$

wobei stets $100\,\mathrm{m}\mu < \frac{\lambda_1}{\lambda_2} < 400\,\mathrm{m}\mu$ war.

Dies legt den Gedanken nahe, daß eine selektive Absorption im Ultraviolett mit der Anomalie ursächlich zusammenhängen könne. Solange es jedoch nicht möglich ist, an Messungen diesen Zusammenhang wirklich aufzuzeigen, ist dieser Schluß nicht zwingend. So ist auch in unserem Falle der Zusammenhang zwischen Drehung und Absorption nicht klar.

III. Brechung der Lösungen der Salze des Oxymethylenkampfers. Untersucht wurde die Brechung folgender Lösungen:

1. 0,1 g Ferrisalz in 500 cm^3 Lösung. Die Brechung ist in dem Gebiet 660 bis 450 $\mathrm{m}\mu$ normal.

$$n_C = 1{,}36187, \quad n_D = 1{,}36361, \quad n_F = 1{,}36812.$$

2. 1 g Kupfersalz in 100 cm^3 Lösung. Die Brechung ist in dem Gebiet 660 bis 470 $\mathrm{m}\mu$ normal.

$$n_C = 1{,}36369, \quad n_D = 1{,}36542, \quad n_F = 1{,}37020.$$

§ 9. Prüfung der Proportionalität zwischen magnetischer Drehung und der Größe $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ an Toluol. Anläßlich der Untersuchungen des § 3 habe ich die magnetische Drehung für Toluol an 24 Stellen des Spektrums zwischen 633 $\mathrm{m}\mu$ und 431 $m\mu$ sorgfältig gemessen und diese Messungen daraufhin geprüft, ob zwischen der magnetischen Drehung und der Größe $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ Proportionalität besteht, wie H. Becquerel[2]) angegeben hat.

Toluol eignet sich für diese Untersuchung sehr gut, da es ein homogener Körper ist, sowie kräftige magnetische Drehung und Dispersion der Brechung besitzt. Toluol ist, soweit ich sehe, in dieser Beziehung noch nicht untersucht worden. Zudem wurden in der Regel nur wenige Stellen des Spektrums zur Prüfung herangezogen.

---

[1]) Th. M. Lowry, Trans. Faraday Soc. **1**, 57, 1914.
[2]) H. Becquerel, C. R. **125**, 679, 1897.

H. Becquerel hat die Gleichung angegeben und begründet:

$$\frac{w}{2\pi e} = \frac{1}{v_0 \vartheta} \cdot \lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda};$$

es bedeuten w/e die Verdetsche Konstante, v_0 die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge, n den Brechungsexponent; ϑ ist die Periode der Wirbelbewegung, die man sich in einem homogenen Magnetfeld entstanden denken kann; die Achse des Wirbels ist in Richtung des Feldes.

Ich entnehme aus den Tabellen von Landolt und Börnstein vier Werte der Brechungsexponenten von Toluol:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 656{,}33, & n_1 &= 1{,}491\,10, \\ \lambda_2 &= 589{,}32, & n_2 &= 1{,}495\,52, \\ \lambda_3 &= 432{,}58, & n_3 &= 1{,}516\,97, \\ \lambda_4 &= 486{,}16, & n_4 &= 1{,}507\,00. \end{aligned}$$

Ich stelle n dar als $f(\lambda)$:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}. \tag{1}$$

Mit Hilfe von n_1, n_2, n_3, λ_1, λ_2, λ_3 erhält man:

$$\begin{aligned} A &= 1{,}474\,18, \\ B &= 6749{,}83, \\ C &= 2{,}375\,614 \,.\, 10^8. \end{aligned}$$

Dabei sind die Werte von λ in mμ auszudrücken. Berechnet man mit (1) aus λ_4 die Größe n_4, so erhält man

$$\begin{aligned} n_{4\ \text{berechnet}} &= 1{,}506\,99_3, \\ n_{4\ \text{Landolt u. Börnstein}} &= 1{,}507\,00. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung ist also genügend. Ich bilde nun $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ und setze in diesem Ausdruck die verschiedenen Werte von λ ein. Um einen Vergleich zu ermöglichen, habe ich diese Werte $\lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ mit einer Konstanten R derart multipliziert, daß für $\lambda = 632{,}5\,\text{m}\mu$ der Wert des berechneten $R \cdot \lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ gleich dem gemessenen Wert der magnetischen Drehung M wird. Dabei habe ich als M nicht die Verdetschen Konstanten angegeben, sondern direkt die gemessenen Werte im 5-cm-Rohr für 1 Ampere Stromstärke in der Spule (nach Abzug der Drehung der Verschlußplatten). Wollte man die Verdetschen Konstanten selbst haben, so wären diese Größen noch mit $5 \,.\, 60{,}77$ zu dividieren.

Tabelle 15 (vgl. Fig. 2).

Toluol. Magnetische Drehung.

$\lambda_{m\mu}$	$-R \cdot \lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ berechnet	M 5 cm, 1 Amp. gemessen	Meßfehler in M Proz.	Abweichung $\left\|R \cdot \lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda}\right\| - M$ Proz.
632,5	$0{,}116_6$	$0{,}116_6$	0,8	0,0
615,0	$0{,}124_5$	$0{,}124_8$	1,9	0,3
597,0	$0{,}133_3$	$0{,}132_8$	1,4	0,3
582,0	$0{,}141_4$	$0{,}140_4$	0,7	0,7
568,5	$0{,}149_5$	$0{,}148_5$	0,3	0,6
555,5	$0{,}157_9$	$0{,}157_1$	0,6	0,5
543,5	$0{,}166_3$	$0{,}164_7$	0,9	1
532,5	$0{,}174_6$	$0{,}173_8$	1,7	0,5
522,3	$0{,}182_9$	$0{,}181_3$	0,5	0,9
512,5	$0{,}191_5$	$0{,}187_8$	0,5	1,9
504,2	$0{,}199_2$	$0{,}196_4$	1,4	1,4
496,5	$0{,}206_9$	$0{,}203_5$	0,7	1,7
489,0	$0{,}214_7$	$0{,}209_6$	0,5	2,4
485,0	$0{,}219_1$	$0{,}216_4$	1,8	1,2
478,0	$0{,}227_1$	$0{,}223_5$	1,1	1,6
472,0	$0{,}234_3$	$0{,}231_6$	0,8	1,2
466,0	$0{,}241_9$	$0{,}239_2$	1,6	1,1
460,0	$0{,}249_8$	$0{,}247_3$	1,3	1,0
455,0	$0{,}256_8$	$0{,}254_0$	0,4	1,1
450,0	$0{,}264_0$	$0{,}262_6$	0,9	0,5
445,0	$0{,}271_5$	$0{,}266_2$	0,5	1,7
440,0	$0{,}279_4$	$0{,}273_3$	0,0	2,2
435,0	$0{,}287_6$	$0{,}277_9$	1	3,3
431,0	$0{,}294_4$	$0{,}281_1$	0,2	4,7

Wie Tabelle 15 zeigt, ist die Übereinstimmung in dem Bereich von 630 bis 450 mμ gut, die Abweichung im wesentlichen innerhalb der Fehlergrenze. Erst von $\lambda = 450\,m\mu$ ab übersteigen die Abweichungen die Fehlergrenze.

Die Arbeit wurde ausgeführt in dem Physikalischen Institut der Universität Basel. Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach, für die Anregung, das Interesse und die Unterstützung bei dieser Arbeit. Außerdem danke ich den Assistenten des Instituts, den Herren Dr. K. Baumann, Dr. A. Krethlow und Dr. M. Wehrli, die mir jederzeit auf das bereitwilligste ihren Rat zur Verfügung gestellt haben.

Basel, August 1926.

Lebenslauf.

Ich, Walter Pfleiderer, wurde am 14. Juli 1886 in Waiblingen (Württemberg) geboren als Sohn des Karl Pfleiderer und seiner Gattin Maria Josenhans. Mein Vater war Chef der Basler Missionshandlungsgesellschaft und starb im Jahre 1919. Meine Mutter lebt in Basel.

Von 1900 bis 1904 besuchte ich die theologischen Seminarien in Schöntal und Urach. Die württembergische Reife erhielt ich 1904.

1905 bis 1907 studierte ich Philosophie und Theologie in Tübingen;

1907 bis 1911 Mathematik und Physik in Tübingen und München; in München im Wintersemester 1909/10.

Mathematische und physikalische Vorlesungen bzw. Praktika besuchte ich bei folgenden Dozenten:

Tübingen: A. Brill, R. Gans, L. Maurer, F. Paschen, Stahl, K. Waitz;
München: L. Grätz, Pringsheim, Voss;
Stuttgart: E. Regener, Reichenbach;
Basel: A. Hagenbach, W. Matthies, H. Mohrmann, H. Veillon, H. Zickendraht.

1911 und 1912 erstand ich die beiden württembergischen Prüfungen für das höhere Lehramt. Seit 1921 erteile ich den Physikunterricht an der Oberrealschule Eßlingen.

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach.

Ich möchte an dieser Stelle nicht versäumen, allen den Herren, die mich in die Wissenschaft eingeführt haben, meinen Dank auszudrücken.

Insbesondere danke ich Herrn Professor Dr. A. Hagenbach dafür, daß er mir ermöglichte, die Arbeit auszuführen, und sie durch sein Interesse gefördert hat.

Ferner bin ich zu Dank verpflichtet Herrn Professor Dr. H. Rupe, der mir bei der Beschaffung der Substanzen jederzeit auf das freundlichste entgegengekommen ist, sowie seinen Schülern Herrn H. Egli, Fräulein Dr. M. Schärer und Herrn Dr. A. Wirz.

Herrn Dr. A. Krethlow verdanke ich manchen guten Ratschlag aus seiner reichen Erfahrung auf dem Gebiete der Rotationsdispersion.